### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平11-10081

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号		FI		<u>,                                     </u>			
B05D	7/24	303		B 0	5 D	7/24		303B	
								303J	
	1/36					1/36		В	
	5/06	101				5/06		101A	
	7/14					7/14		L	
			審查請求	未請求	請求	項の数8	OL	(全 5 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	•	特顏平9-169794		(71)	人類出			株式会社	
(22)出顧日		平成9年(1997)6月26日							<b>R</b> .
		TM4 4 (1991) 0 7120 H		(72)		泛庫県尼崎市神崎町33番1号 中村 茂			
				(12)	E-717E	<b>爱知県西加茂郡三好町大字莇生字平地1番</b>			
								かこれず ヘテル ント株式会社	
						A5 P0	<b>D</b> . 7.1	> I'MMATLI	<b>73</b>
				ĺ					
				ĺ					

#### (54) 【発明の名称】 複層強膜形成方法

#### (57)【要約】

【目的】本発明は、着色ベース塗料(特に、チタン白顔料およびアルミニウムフレークを含む白色ベース塗料が好ましい)、フレーク状チタン白顔料を含むメタリック塗料およびクリヤ塗料を順次塗装して、ち密で、しかも柔らか(シルキー)なパール調もしくはメタリック調の複層塗膜の形成法に関する。

【構成】着色ベース塗料(A)、フレーク状チタン白顔料を含むメタリック塗料(B) およびクリヤ塗料(C)を塗装することを特徴とする複層塗膜形成法。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】着色ベース塗料(A)、フレーク状チタン 白顔料を含むメタリック塗料(B)およびクリヤ塗料

(C)を塗装することを特徴とする複層塗膜形成法。

【請求項2】着色ベース塗料 (A)、メタリック塗料

(B) およびクリヤ塗料(C) を塗装を順次塗装し、ついて加熱して上記3層の塗膜を同時に架橋硬化せしめる 3コート1ベイク方式である請求項1記載の複層塗膜形成法。

【請求項3】着色ベース塗料(A)が、粉末状チタン白 10 顔料とアルミニウムフレークを含有する白色ベース塗料 である請求項1記載の複層塗膜形成法。

【請求項4】白色ベース塗料の塗膜とメタリック塗料

(B)の塗膜との合計硬化膜厚が40μm以下である請求項3記載の複層塗膜形成法。

【請求項5】白色ベース塗料において、チタン白顔料100重量部あたりアルミニウムフレークが0.3~10重量部である請求項3記載の複層塗膜形成法。

【請求項6】白色ベース塗料において、チタン白顔料1 00重量部あたりアルミニウムフレークの配合比率が1 20 ~5重量部である請求項3記載の複層塗膜形成法。

【請求項7】メタリック塗料(B)が、フレーク状チタン白顔料、およびフレーク状酸化アルミニウムおよび(または)フレーク状雲母を含有する塗料である請求項1記載の複層塗膜形成法。

【請求項8】被塗物が自動車車体である請求項1記載の 複層塗膜形成法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、着色ベース塗料 (特に、チタン白顔料およびアルミニウムフレークを含む白色ベース塗料が好ましい)、フレーク状チタン白顔料を含むメタリック塗料およびクリヤ塗料を順次塗装して、ち密で、しかも柔らか(シルキー)なバール調もしくはメタリック調の複層塗膜の形成法に関する。

[0002]

【従来の技術とその課題】チタン白顔料およびアルミニウムフレークを含む白色ベース塗料、酸化チタン被覆りん片状雲母粉末を配合した塗料およびクリヤ塗料を塗装して、複層塗膜を形成する方法はすでに知られている(例えば、特許第260513号参照)。

【0003】しかしながら、この複層塗膜は、高白度真珠光沢感や色味安定性などはすぐれれているが、柔らかなパール感やメタリック感を有する塗膜に仕上げることが困難であった。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、着色ベース塗膜を基調とし、ち密で、柔らかなバール感やメタリック感を有する新規な複層塗膜の形成法を提供することである。

【0005】すなわち、本発明は、着色ベース塗料 (A)、フレーク状チタン白顔料を含むメタリック塗料

(B) およびクリヤ塗料(C) を塗装することを特徴とする複層塗膜形成法(以下、「本発明方法」という)を提供するものである。

【0006】本発明方法について、さらに詳細に説明する。

【0007】着色ベース塗料(A):メタリック塗料

(B) に先立って、被塗物に塗装する塗料であり、樹脂成分、着色顔料、溶剤を含有し、さらに必要に応じて体質顔料およびその他の塗料用添加剤などを配合してなる熱硬化性液状塗料である。

【0008】着色ベース塗料(A)の色調は、何等制限されず、有彩色および無彩色のいずれでもよいが、特に、粉末状チタン白顔料およびアルミニウムフレークを含み、この両顔料成分により、マンセルカラーチャートでN7~N9の範囲内の白色系塗膜を形成する熱硬化型の白色ベース塗料を使用すると、白色系で、かつ柔らかなパール感やメタリック感にすぐれた複層塗膜を形成できるのでより好ましい。かかる白色ベース塗料としては、樹脂成分、溶剤、粉末状チタン白顔料およびアルミニウムフレークを含有し、さらに必要に応じて他の着色顔料、体質顔料およびその他の塗料用添加剤などを配合してなる熱硬化性液状塗料が好適である。この塗料

(A) における樹脂成分としては熱硬化性樹脂組成物が好ましく、具体的には、架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂ウレタン樹脂などの基体樹脂を、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート化合物(ブロック体も含む)などの架橋剤と併30 用したものがあげられ、これらは有機溶剤および/または水などの溶剤に溶解または分散して使用される。

【0009】粉末状チタン白顔料は二酸化チタンを主成分とする白色顔料であり、その粒径が0.2~0.35  $\mu$ m、特に0.25~0.30  $\mu$ mの範囲内にあるものが好ましい。また、アルミニウムフレークはりん片状の金属アルミニウムであって、通常、その厚さが0.1~1.0  $\mu$ m、特に0.2~0.5  $\mu$ mの範囲内にあり、そして粒径が1~20  $\mu$ mの範囲内および、平均粒径が10  $\mu$ m以下であるものが好ましい。

40 【0010】白色ベース塗料の単独硬化塗膜は、チタン白顔料およびアルミニウムフレークを含有し、しかもその着色度合いをマンセルカラーチャートに基いてN7~N9、好ましくはN7.5~N8.8の範囲内にあることが好ましい。そのためには、一般に、チタン白顔料100重量部あたり、アルミニウムフレークを好ましくは0.3~10重量部、特に好ましくは0.5~5重量部の比率で含有し、かつ上記両顔料成分の合計量が樹脂成分の固形分100重量部の範囲内になるような割合で使用50することが好ましい。チタン白顔料およびアルミニウム

フレークの配合量をかかる範囲内に調整することによって、光輝感がなく、しかも白色乃至薄灰色の塗膜が形成され、しかも隠蔽性も良好である。

【0011】本発明方法において、着色ベース塗料

(A)は、金属やプラスチックなどの被塗物に直接塗装しても差支えないが、通常、これらの被塗物に下塗塗料 (例えばカチオン電着塗料など)や中塗塗料などをあらかじめ塗装し、硬化させてなる被塗物に塗装することが好ましい。

【0012】着色ベース塗料(A)は、静電塗装、エア 10 ースプレー、エアレススプレーなどの方法で塗装することができ、その膜厚は硬化塗膜に基いて一般に5~20 μmの範囲内が好ましい。該塗膜それ自体は約100~約170℃の温度で架橋硬化させることができ、本発明方法では架橋硬化させてから、または架橋硬化させることなく未架橋硬化の該塗面に、下記のメタリック塗料(B)を塗装する。

【0013】メタリック塗料(B):着色ベース塗料(A)の硬化もしくは未硬化の塗面に塗装する、フレーク状チタン白顔料を含むメタリック塗料であり、樹脂成 20分、フレーク状チタン白および溶剤を主成分とし、さらに必要に応じてフレーク状酸化アルミニウム、フレーク状雲母、その他の着色顔料、体質顔料および塗料用添加剤などを配合してなる液状塗料である。

【0014】メタリック塗料(B)に用いられる、樹脂成分としては熱硬化性樹脂組成物が好ましく、具体的には架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などの基体樹脂を、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート化合物(ブロック体も含む)などの架橋剤と併用したものがあげら 30れ、これらは有機溶剤および/または水に溶解もしくは分散して使用することができる。

【0015】フレーク状チタン白顔料は、二酸化チタン(TiO;)をフレーク状に成型したものであり、形状は燐片状であり、厚さは0.1~1.0μm、特に0.2~0.5μm、長手方向寸法は2~50μm、特に10~30μmであることが好ましい。このフレーク状チタン白顔料は表面が平滑で、これを含む塗膜は、二酸化チタン被覆雲母含有塗膜に比べてち密で、柔らかなパール感やメタリック感を有する。

【0016】また、メタリック塗料(B)には、フレーク状チタン白顔料に、さらにフレーク状酸化アルミニウムおよび(または)フレーク状質母を配合することができ、これらを含有させることにより、従来にないち密感を有したシルキーなパール調塗膜が得られるので好ましい。

【0017】フレーク状酸化アルミニウムは、酸化アル 硬化性樹脂組成物が好ましく、具体的には架橋性官能基ミニウム(Al,O,)を主成分とし、このものはアル を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹ミナとも称され、形状はフレーク状であり、その厚さは 脂、ウレタン樹脂などの基体樹脂を、メラミン樹脂、尿  $0.1\sim1.0~\mu$ m、特に $0.2\sim0.5~\mu$ m、長手方 50 素樹脂およびポリイソシアネート化合物(ブロック体も

向寸法は2~50μm、特に10~30μmであることが好ましい。この酸化アルミニウムフレークは表面が平滑で、これを含む塗膜は、雲母フレーク含有塗膜に比べてキラキラしており、すぐれた光輝感を有している。また、この酸化アルミニウムフレークは、その表面を酸化チタンなどの金属酸化物で被覆しておくと、パール調もしくは光干渉作用を呈するので好ましい。

【0018】フレーク状雲母として、りん片状雲母、さらにその表面を金属酸化物で被覆し雲母フレーなどが使用でき、その厚さは0.1~1.0 $\mu$ m、特に0.2~0.5 $\mu$ m、長手方向寸法は2~50 $\mu$ m、特に10~30 $\mu$ mであることが好ましい。

【0019】メタリック塗料(B)において、フレーク 状チタン白顔料の配合量は、樹脂組成物の固形分100 重量部あたり、0.5~30重量部、特に3~10重量 部が好ましい。また、フレーク状酸化アルミニウムは、 樹脂組成物の固形分100重量部あたり、30重量部以 下、特に3~10重量部、フレーク状雲母は、樹脂組成 物の固形分100重量部あたり、30重量部以下、特に3~10重量部あたり、30重量部以下、特に3~10重量部が好ましい。

【0020】該塗料(B)は、樹脂組成物、フレーク状チタン白顔料などを有機溶剤または水など溶剤に混合分散せしめることにより調製され、塗装時の固形分含有率を20~60重量%、好ましくは25~50重量%で、粘度を10~30秒/フォードカップ#4/20℃に調整しておくことが好ましい。

【0021】メタリック塗料(B)は、上記の着色ベース塗料(A)の硬化もしくは未硬化の塗面に、エアスプレー、エアレススプレーまたは静電塗装機などで、硬化塗膜に基く膜厚が、例えば15以上、20~70μmになるように塗装することが好ましい。

【0022】本発明方法において、着色ベース塗料 (A)のうち白色ベース塗料は隠蔽性がすぐれているので、メタリック塗料(B)との合計硬化塗膜が40μm 以下であっても隠蔽性は良好である。

【0023】本発明方法は、このように塗装してなるメタリック塗料(B)の未硬化塗面に、もしくは120~170℃で10~60分間加熱して架橋硬化させてなる塗面に、クリヤ塗料(C)を塗装する。

【0024】 クリヤ塗料(C): メタリック塗料(B)の未硬化の、もしくは架橋硬化させてなる塗面に塗装する塗料であり、樹脂成分および溶剤を主成分とし、さらに必要に応じて該塗膜の透明感を損なわない程度で着色顔料およびその他の塗料用添加剤などを配合してなる無色もしくは有色の透明塗膜を形成する液状塗料である。【0025】 クリヤ塗料(C)で使用する樹脂成分は熱硬化性樹脂組成物が好ましく、具体的には架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂などの基体樹脂を、メラミン樹脂、尿素樹脂などがポリインシアネート化合物(ブロックはより

含む)などの架橋剤と併用したものがあげられ、そして 上記溶剤としては有機溶剤および/または水を使用する ことができる。

【0026】クリヤ塗料(C)は、未硬化の、もしくは 架橋硬化させたメタリック塗料(B)の塗面に、静電塗装、エアースプレー、エアレススプレーなどの方法で塗装することができ、その膜厚は硬化塗膜に基いて10~100μmの範囲内とするのが好ましい。該クリヤ塗料(C)の塗膜それ自体は約100~約170℃の温度で架橋硬化させることができる。

【0027】本発明方法は、金属やプラスチックなどの 被塗物に直接、またはこれらの被塗物に下塗塗料(例え ばカチオン電着塗料など)や中塗塗料(省略可能)など を塗装し、硬化させてなる被塗物に着色ベース塗料

(A)を塗装し、該塗膜を架橋硬化させてから、または未架橋硬化の該塗面に、メタリック塗料(B)を塗装し、該塗膜を架橋硬化させてから、または未架橋硬化の該塗面に、クリヤ塗料(C)を塗装し、ついで約100~約170℃の温度で10~40分間加熱して塗膜を硬化させてなる、いわゆる、3コート1ベイク方式(3C 201B)、3コート2ベイク方式(3C2B)、および3コート3ベイク方式(3C3B)による塗装方法により達成できる。

【0028】また、本方法は、上記3C1B、3C2Bにおいて、これらの工程における室温放置のいずれか一方またはすべてを約50~約100°Cの温度での予備乾燥と代替することもできる。この予備乾燥は、各塗膜のゲル分率が60重量%以下にとどまる程度で実施するのが好ましい。

[0029]

【本発明の効果】着色ベース塗料(特に、チタン白顔料米

\* およびアルミニウムフレークを含む白色ベース塗料が好ましい)、フレーク状チタン白顔料を含むメタリック塗料およびクリヤ塗料を順欠塗装して、ち密で、しかも柔らか(シルキー)なパール調もしくはメタリック調の複層塗膜を形成させることが可能になった。

【0030】以下、本発明に関する実施例および比較例 について説明する。なお、部および%は原則として重量が基準である。

【0031】1. 試 料

#### 10 1)被塗物

脱脂およびりん酸亜鉛処理した鋼板(JISG314 1、大きさ400×300×0.8mm) にカチオン電 着塗料(「エレクロン9400HB」、関西ペイント

(株) 製、商品名、エポキシ樹脂ポリアミン系カチオン樹脂に硬化剤としてブロックポリイソシアネート化合物を使用したもの)を常法により膜厚20μm(硬化塗膜として)になるように電着塗装し、170℃で20分加熱して架橋硬化させてから、該電着塗面に、中塗塗料

(「ルーガベーク中塗りグレー」、関西ペイント(株) 製、商品名、ポリエステル樹脂・メラミン樹脂系、有機 溶剤型)を膜厚30μm(硬化塗膜として)になるよう に塗装し、140℃で30分加熱して架橋硬化させた。 【0032】3)着色ベース塗料(A-1)~(A-2)

水酸基含有アクリル樹脂およびメラミン樹脂からなる樹脂成分100重量部(固形分)あたり、チタン白顔料、アルミニウムフレークおよびカーボンブラックを表1に示す比率で配合してなる有機溶剤型塗料。

[0033]

30 【表1】

2.07.12.4.100.0		着色ペース塗料		
		A - 1	A - 2	
水酸基含有アクリル樹脂	*1)	7 0	7 0	
メラミン樹脂	* 2)	3 0	3 0	
チタン白顱料	*3)	100	100	
アルミニウムフレーク	*4)	2. 5	1. 3	
マンセルチャートN値		8. 4	8. 8	

表 1

【0034】\*1) 水酸基含有アクリル樹脂:水酸基価 110mgKOH/g、数平均分子量25000。 【0035】\*2) メラミン樹脂:ブチルエーテル化メ ラミン樹脂。

【0036】\*3) チタン白顔料:帝国化工製、ルチル型酸化チタン顔料、粒径0.25~0.30μm。 【0037】\*4) アルミニウムフレーク:東洋アルミニウム製、ノンリーフィングアルミペースト、厚さ0.2~0.5μm、平均粒径は10μm以下。 【0038】4) メタリック塗料 (B-1)

水酸基含有アクリル樹脂\*5)70部、メラミン樹脂\*6)30部およびフレーク状チタン白顔料(厚さは0.2~0.5μm、長手方向寸法は10~30μm)8部を配合してなる有機溶剤型塗料。固形分含有率20%。【0039】\*5)水酸基含有アクリル樹脂:水酸基価100mgKOH/g、数平均分子量20000。【0040】\*6)メラミン樹脂:メチル・ブチル混合

50 エーテル化メラミン樹脂。

(5)

【0041】5) メタリック塗料(B-2)

水酸基含有アクリル樹脂\*5)70部、メラミン樹脂\* 6)30部、フレーク状チタン白顔料(厚さは0.2~ 0.5μm、長手方向寸法は10~30μm)3部、フ レーク状酸化アルミニウム (厚さ0.2~0.5μm、 長手方向寸法10~30μm)3部、酸化チタン被覆フ レーク状雲母(厚さは0.2~0.5 µm、長手方向寸 法は10~30μm) 3部を配合してなる有機溶剤型塗 料。固形分含有率20%。

7

【0042】6) メタリック塗料 (B-3) 比較用 水酸基含有アクリル樹脂\*5)70部、メラミン樹脂\* 6)30部およびホワイトマイカ(厚さは0.2~0. 5 μ m、長手方向寸法は10~30 μ m) 8 部を配合し てなる有機溶剤型塗料。固形分含有率20%。

【0043】7)クリヤ塗料(C)

「ルーガベーククリヤー」、関西ペイント(株)製、商 品名、アクリル樹脂・アミノ樹脂系、有機溶剤型。

【0044】2.実施例および比較例

被塗物の中塗塗面に、着色ベース塗料(A-1)~(A\*

\*-2)をミニベル型回転式静電塗装機で、温度20℃、 湿度75%で塗装した。塗装膜厚は10μm (硬化塗膜 として)とした。この着色ベース塗料の未硬化塗膜面 に、メタリック塗料 (B-1) ~ (B-3) をREAガ ンを用い、温度20℃、湿度75%で塗装した。膜厚は 10μm (硬化塗膜として)である。その後、該メタリ ック塗料の未硬化塗膜面に、クリヤ塗料(C)を、ミニ ベル型回転式静電塗装機を用いて温度20℃、湿度75 %で塗装した。塗装膜厚は25μm (硬化塗膜として) 10 である。室内で3分放置してから、熱風循環式乾燥炉内 において140℃で30分間加熱して、着色ベース塗 料、メタリック塗料およびクリヤ塗料からなる3層の塗 膜を同時に架橋硬化せしめた。

【0045】3.性能試験結果

上記塗料の塗装工程および得られた複層塗膜の性能試験 結果を表2に示す。

[0046] 【表2】

	実	比較例			
	1	2	1		
白色ペース塑料	A - 1	A - 2	A - 1		
メタリック塑料	B - 1	B - 2	В — 3		
クリヤ塗料	「ルーガペーククリヤー」				
加熱硬化	140℃で30分				
試験結果					
ち密盛	0	0	Δ		
光輝底	0	0	0		
シルキーパール盛	0	0	Δ		

【0047】表2における性能試験はいずれも目視判定 による結果であり、ち密感は塗面のパール調模様が均一 かつ高密度であるかどうかを観察した結果であり、〇は 均一でち密性良好、△は均一性およびち密性が劣る、× は均一性およびち密性が非常に劣る を示す。光輝感は※

※塗膜のキラキラ感を観察した結果であり、○はキラキラ 感良好、△はキラキラ感が劣る、×はキラキラ感が非常 に劣るを示す。シルキーパール感では○は良好、△は 少し劣る、×は非常に劣る を示す。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

C09D 5/00

C09D 5/00 Ε

5/38

5/38